

wird der Rückstand mit Wasser (10 ml) extrahiert. Aus dem Extrakt läßt sich der Methylisocyanidkomplex durch Fällung mit einer konzentrierten Lösung von NH_4PF_6 (0.3 g = 1.9 mmol) isolieren; Ausbeute nach Umkristallisation aus Aceton/Äther: 0.33 g (54%).

Eingegangen am 15. Juli 1975 [Z 299]

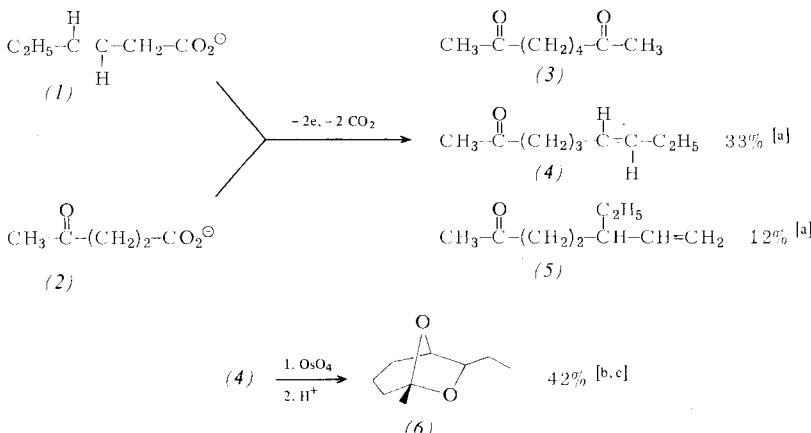
- [1] K. Bartel, A. Mayr u. W. P. Fehlhammer, Vortragsbericht Chemiedozentagung, Düsseldorf 1975.
- [2] W. P. Fehlhammer, A. Mayr u. B. Olgemöller, Angew. Chem. 87, 290 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 369 (1975).
- [3] I. Ugi, U. Feitzer, U. Eholzer, H. Knupfer u. K. Offermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 472 (1965).
- [4] R. J. Angelici, Acc. Chem. Res. 5, 335 (1972).
- [5] W. P. Fehlhammer, K. Bartel u. W. Petri, J. Organometal. Chem. 87, C 34 (1975).
- [6] Die gleiche Zwischenstufe postulieren wir für die Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Isocyaniddichloriden, vgl. [2].
- [7] C. R. Green u. R. J. Angelici, Inorg. Chem. 11, 2095 (1972).
- [8] L. Busetto u. R. J. Angelici, Inorg. Chim. Acta 2, 391 (1968).

Synthese von Brevicomin durch Kolbe-Elektrolyse^{[1][**]}

Von Jochen Knolle und Hans J. Schäfer^[*]

Die Kolbe-Elektrolyse von Carbonsäuren ist ein einfaches Verfahren zur CC-Verknüpfung mit breitem Anwendungsbereich^[2]. Durch gemischte Kolbe-Dimerisierung von *trans*-3-Hexensäure (1) und Lävulinsäure (2) wird Brevicomin (*exo*-7-Äthyl-5-methyl-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octan) (6)^[3a], der Sexual-Lockstoff des amerikanischen Kiefernschädlings *Dendroctonus brevicomis*, in einer verkürzten Synthese^[3a, c] zugänglich.

Elektrolyse von (1)^[4] und (2) ergibt neben 2,7-Octandion (3) die unsymmetrischen Kupplungsprodukte *trans*-6-Nonen-2-on (4) und 5-Äthyl-6-hepten-2-on (5); (4) läßt sich durch *cis*-Hydroxylierung und Ketalisierung in Brevicomin (6) umwandeln (vgl. Schema 1).



Schema 1. [a] Gaschromatographisch bestimmte Ausbeute, bezogen auf (1); [b] isolierte Ausbeute: (4) → (6); [c] die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein [3b].

trans-6-Nonen-2-on (4): 0.5 mol (1) und 0.1 mol (2) wurden nach Zugabe von 0.1 mol Kaliummethanolat in 120 ml Methanol an Platin-Elektroden bei 166 mA/cm² bis zum Verbrauch von 0.56 F elektrolysiert. Die Fraktion mit $K_p = 75$ bis 80 °C/12 Torr (5.2 g) des Rohprodukts (23.74 g) wurde gaschromatographisch (SE 30, 25 %, 130 °C) in (4) und (5) getrennt.

[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer und Dipl.-Chem. J. Knolle
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Brevicomin (6): 2.3 mmol (4) wurden mit 2.36 mmol OsO₄ in 10 ml Pyridin 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt (380 mg) wurde in 3 ml Methanol und 2 ml Wasser gegen Kongorot angesäuert. Kugelrohrdestillation ergab bei $K_p = 90^\circ\text{C}/11$ Torr 0.97 mmol (6).

Eingegangen am 21. Juli 1975 [Z 300]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 1577-18-0 / (2): 123-76-2 / (3): 56889-98-6 / (5): 56889-99-7
- (6): 20290-99-7

- [1] Anodische Oxidation organischer Verbindungen, 15. Mitteilung. 14. Mitteilung: M. Klehr u. H. J. Schäfer, Angew. Chem. 87, 173 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 247 (1975).
- [2] B. C. L. Weedon, Adv. Org. Chem. 1, 1 (1960).
- [3] a) R. M. Silverstein, R. G. Browne, T. E. Bellas, D. L. Wood u. L. E. Browne, Science 159, 889 (1968); b) R. M. Silverstein, J. Chem. Ed. 45, 794 (1968); c) T. E. Bellas, R. G. Brownlee u. R. M. Silverstein, Tetrahedron 25, 5149 (1969); H. H. Wassermann u. E. H. Barber, J. Am. Chem. Soc. 91, 3674 (1969); B. P. Mundy, R. D. Otzenberger u. A. R. De Bernardis, J. Org. Chem. 36, 2390 (1971); K. B. Lypkowitz, B. P. Mundy u. D. Geeseman, Synth. Commun. 3, 453 (1973); K. Mori, Tetrahedron 30, 4223 (1974).
- [4] S. E. Boxer u. R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1931, 740.

Thermische Diastereomerisierung von 3-Methyl-6-äthylidenbicyclo[3.1.0]hexan; orthogonales versus planares Trimethylenmethan^[**]

Von Wolfgang R. Roth und Gerhard Wegener^[*]

Stereochemische Untersuchungen von Doering et al.^[11] haben gezeigt, daß die strukturell entartete Umlagerung des Methylenencyclopropan unter Inversion am wandernden Kohlenstoffatom abläuft und daß eine Orbitalsymmetriekontrolle für diesen Prozeß ausgeschlossen werden kann. Die Reaktion

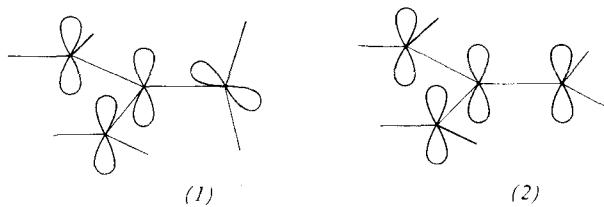
wurde über ein orthogonales Methylenallyl-Diradikal (1) formuliert, das nach MINDO/2-Rechnungen um ca. 25 kcal/mol^[2], nach ab-initio-Rechnungen sogar um 52 kcal/mol (bei Berücksichtigung der Jahn-Teller-Aufspaltung um 31.6 bzw. 32.6 kcal/mol)^[3] gegenüber dem planaren Trimethylenmethan

[*] Prof. Dr. W. R. Roth^[**] und Dipl.-Chem. G. Wegener
Abteilung für Chemie der Universität
4630 Bochum, Postfach 2148

[**] Korrespondenzautor.

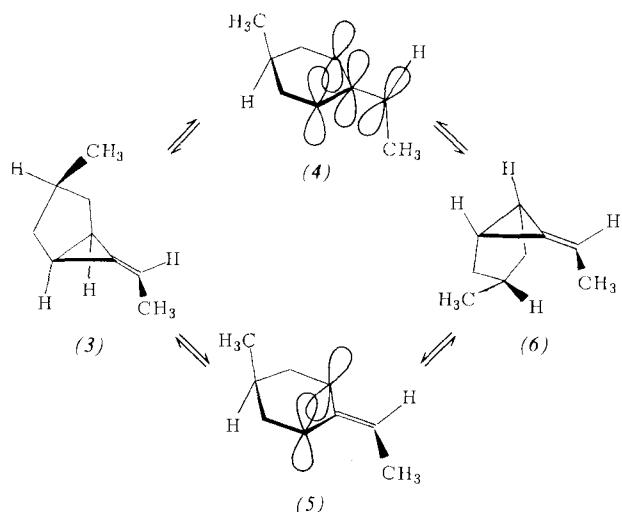
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(2) im Singulett-Zustand begünstigt sein soll; eine sehr viel kleinere Energiedifferenz (2.8 kcal/mol) wurde von Yarkony und Schaefer berechnet^[4].

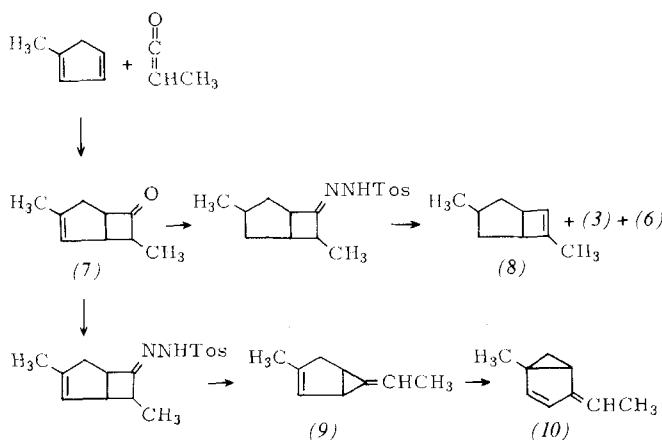


Trifft dieser Reaktionsweg zu, so kann man erwarten, daß auch die Diastereomerisierung von Methylenyclopropanen über das orthogonale Diradikal (1) verläuft.

Wir haben diese Voraussage an der wechselseitigen thermischen Isomerisierung von optisch aktivem *syn*- (3) und *anti*-3-Methyl-6-äthylidenbicyclo[3.1.0]hexan (6) geprüft. Hierbei ist Racemisierung zu fordern, wenn intermediär das zu (1) analoge Diradikal (4) auftritt, während die optische Integrität erhalten bliebe, wenn das zu (2) analoge Diradikal (5) durchlaufen wird.



Dargestellt wurden (3) und (6) durch Addition von Methylenpentadien an Methylketen, katalytische Hydrierung des [2+2]-Addukts (7) und Pyrolyse des Lithiumsalzes von dessen Tosylhydrazone, wobei ein 5:4:1-Gemisch aus 3,6-Dimethylbicyclo[3.2.0]hept-6-en (8), der *syn*-Verbindung (3) und der *anti*-Verbindung (6) erhalten wird. Die Strukturen von (3) und (6) sind außer durch die spektroskopischen Eigenschaften in bezug auf die Stellung der Methylgruppe an C³ durch die Umwandlung (Methylolithium/THF) des To-



sylhydrazons von (7) in 1-Methyl-4-äthylidenbicyclo[3.1.0]-hex-2-en (10) gesichert, das seinerseits durch eine Vinylcyclopropan-Umlagerung mit 3-Methyl-6-äthylidenbicyclo[3.1.0]-hex-2-en (9) verbunden ist^[5].

Partielle Antipodentrennung von (3) bzw. (6) nach der Methode von Brown^[6] führte zu Drehwerten von $[\alpha]_{365} = (+) 2.05$ bzw. $(+) 2.02^{\circ}$.

Die Diastereomere (3) und (6) lagern sich in der Gasphase unter partiellem Verlust ihrer optischen Integrität wechselseitig ineinander um. Die Reaktion ist begleitet von einer Racemisierung des Edukts sowie des Produkts. Aus der bei 164.4°C bestimmten Geschwindigkeit der Umlagerung ($k_{36} = 5.3 \times 10^{-5}$, $k_{63} = 0.64 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), der Racemisierung der Diastereomere ($k_{a3} = 3.2 \times 10^{-5}$, $k_{z6} = 0.88 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) und der optischen Aktivität der Umlagerungsprodukte ergibt sich für diese Temperatur eine Stereospezifität der Diastereomerisierung von 9.8%.

Diese Befunde lassen sich mit einem kinetischen Modell interpretieren, bei dem mit der stereospezifischen Umlagerung über das planare Diradikal (5) eine zweistufige Reaktion – mit (4) als Zwischenstufe – konkurriert. Die Übergangszustände der beiden Reaktionen müßten sich so in der Gibbs-Energie um 2.3 bzw. 2.7 kcal/mol unterscheiden (vgl. Abb. 1).

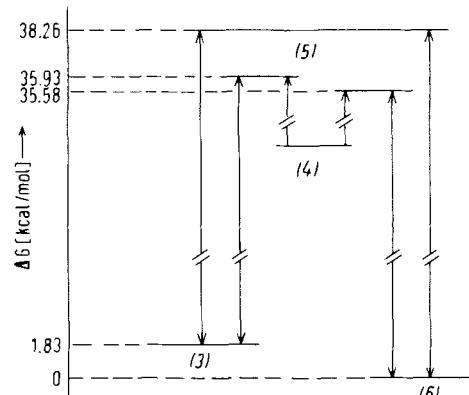


Abb. 1. Energieprofil der Umlagerung (3) ⇌ (6) bei 164.4°C.

Damit wird qualitativ die höhere Stabilität des orthogonalen gegenüber dem planaren Diradikal bestätigt, nicht jedoch die von Dewar^[2] und Salem^[3] postulierte Größenordnung.

Eine Stütze für die Annahme konkurrierender Reaktionswege ergibt sich daraus, daß mit steigender Temperatur die Stereoselektivität beträchtlich zunimmt. Der zweistufige Weg sollte einen kleineren A-Faktor aufweisen und daher bei höheren Temperaturen zunehmend unbedeutender werden. Die hieraus resultierende nichtlineare Abhängigkeit von $\ln(k_1 + k_{-1})$ und T^{-1} entzieht sich in dem für kinetische Messungen zugänglichen Temperaturbereich (140–195°C) der Beobachtung, da hier die erwarteten Abweichungen innerhalb der Fehlgrenze liegen. Die Aktivierungsparameter für die Umlagerung (3) ⇌ (6) wurden zu $E_a = 35.55 \pm 0.16 \text{ kcal/mol}$, $A = 3.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante $K = [6]/[3]$ ergibt sich $\Delta H = -2.49 \pm 0.02 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S = -1.50 \pm 0.05 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$.

Eingegangen am 21. Juli 1975 [Z 301]

- [1] W. v. E. Doering u. L. Birladeanu, Tetrahedron 29, 499 (1973).
- [2] M. J. S. Dewar u. J. W. Wasson, J. Am. Chem. Soc. 93, 3081 (1971).
- [3] W. J. Hehre, L. Salem u. M. R. Willcott, J. Am. Chem. Soc. 96, 4328 (1974).
- [4] D. R. Yarkony u. H. F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc. 96, 3754 (1974); W. Th. Borden, ibid. 97, 2906 (1975).
- [5] M. Rey, U. A. Huber u. A. S. Dreiding, Tetrahedron Lett. 1968, 3583.
- [6] H. C. Brown, N. R. Ayyangar u. G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc. 86, 1071 (1964); W. R. Moore, H. W. Anderson u. S. O. Clark, ibid. 95, 835 (1973).